

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-279027

(43)Date of publication of application : 04.10.1994

(51)Int.Cl.

C01G 25/02
B01D 53/36
B01D 53/36
B01J 23/10
B01J 32/00

(21)Application number : 06-035177

(71)Applicant : RHONE POULENC CHIM

(22)Date of filing : 09.02.1994

(72)Inventor : CHOPIN THIERRY
VILMIN GABRIEL

(30)Priority

Priority number : 93 9301450 Priority date : 10.02.1993 Priority country : FR

(54) COMPOSITION BASED ON ZIRCONIUM/CERIUM MIXED OXIDE, METHOD FOR SYNTHESIZING SAME AND USE THEREOF**(57)Abstract:**

PURPOSE: To synthesize a compsn. comprising a zirconium/cerium mixed oxide having thermal stability and a large specific surface area.

CONSTITUTION: A zirconium sol is mixed with a cerium sol in a theoretical ratio corresponding to the desired end product, a base is added to the mixture and a formed precipitate is recovered and calcined to produce the objective compsn. comprising a zirconium/cerium mixed oxide. This compsn. is used as a catalyst or a catalyst carrier particularly in the vehicular afterburning field.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.03.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2787540

[Date of registration] 05.06.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] (1) Mix a zirconium sol and a cerium sol by the theoretical ratio corresponding to the end product for which it asks (the ratio to the average diameter r_2 of the particle which constitutes this cerium sol of the average diameter r_1 of the particle which constitutes this zirconium sol -- r is at least 5). (2) The synthetic approach of the constituent based on the mixed oxide of the zirconium characterized by including the phase of calcining the precipitate which added the base into the obtained mixture, collected the precipitate by which (3) formation was carried out, and was collected by the (4) last, and a cerium.
- [Claim 2] The approach according to claim 1 characterized by the average diameter of the particle which constitutes this zirconium sol being 5-500nm.
- [Claim 3] The approach according to claim 2 characterized by this average diameter being 10-200nm.
- [Claim 4] The approach of any said one claim [which is characterized by the average diameter of the particle which constitutes this cerium sol being 3-100nm] publication.
- [Claim 5] The approach according to claim 4 characterized by this average diameter being 5-50nm.
- [Claim 6] this -- a ratio -- said claim characterized by r being ten or more -- the approach of any or one publication.
- [Claim 7] this -- a ratio -- the approach according to claim 6 characterized by r being 20 or more.
- [Claim 8] said claim characterized by adding the 3rd component (doping component) chosen from the component of which carrying out heat stabilization of the specific surface area of a zirconium dioxide and (or) cerium oxide is known to this mixture -- the approach of any or one publication.
- [Claim 9] This doping component is especially a rare earth metal, and an yttrium, a lanthanum, a praseodymium, a neodymium; alkaline earth metal and the approach according to claim 8 characterized by being especially independent from magnesium, calcium, barium; aluminum; silicon; thorium; scandium; gallium; boron; titanium; vanadium; niobium; tantalum; chromium, or a bismuth, or being chosen as mixture.
- [Claim 10] The approach according to claim 9 that this doping component is characterized by being independent from a lanthanum, aluminum, and silicon, or being chosen as mixture.
- [Claim 11] The approach of any said one claim [which is characterized by this base being aqueous ammonia, a sodium hydroxide, or a potassium hydroxide] publication.
- [Claim 12] The approach according to claim 11 characterized by using an aqueous ammonia solution.
- [Claim 13] The approach of any said one claim [to which addition of a base is performed until the last pH of precipitate mixture is set to at least 4] publication.
- [Claim 14] The approach according to claim 13 characterized by this pH being at least 7.
- [Claim 15] The approach of any said one claim [which is characterized by these precipitate being collected by filtration] publication.
- [Claim 16] the collected precipitate -- next, said claim characterized by being preferably washed by water -- the approach of any or one publication.
- [Claim 17] The approach of any said one claim [which is characterized by drying the precipitate which was collected and was washed by arbitration] publication.
- [Claim 18] The approach of any said one claim [which is characterized by performing this calcining at the temperature which is 700-1000 degrees C] publication.
- [Claim 19] The approach according to claim 18 characterized by this temperature being 800-1000 degrees C.
- [Claim 20] The approach of any said one claim [which is characterized by expressing with the gestalt of oxide and obtaining the constituent containing 51 - 99% of the weight of a zirconium, and 1 - 49% of the weight of a cerium] publication.
- [Claim 21] It is the approach according to claim 13 characterized by expressing with the gestalt of an oxide and obtaining the constituent which contains further 1 - 10% of the weight of the above-mentioned doping component preferably 0.1 to 20% of the weight.
- [Claim 22] The constituent based on the mixed oxide of the zirconium characterized by having the specific surface area of at least 10m²/g, and a cerium.
- [Claim 23] The constituent according to claim 22 characterized by this specific surface area being 20m²/g at least.
- [Claim 24] The constituent according to claim 23 characterized by this specific surface area being 30m²/g at least.
- [Claim 25] The constituent according to claim 24 characterized by this specific surface area being 40m²/g at least.
- [Claim 26] The constituent of any one publication of claim 22-25 characterized by having the specific surface area of at least 20m²/g after 800-degree C calcining.
- [Claim 27] The constituent according to claim 26 characterized by this specific surface area being 30m²/g at least.
- [Claim 28] The constituent according to claim 27 characterized by this specific surface area being 40m²/g at least.
- [Claim 29] The constituent of any one publication of claim 22-28 characterized by having the specific surface area of at least 20m²/g after 900-degree C calcining.
- [Claim 30] The constituent according to claim 29 characterized by this specific surface area being 30m²/g at least.
- [Claim 31] The constituent according to claim 30 characterized by this specific surface area being 40m²/g at least.
- [Claim 32] The constituent of any one publication of claim 22-31 characterized by expressing with the gestalt of oxide and containing 51 - 99% of the weight of a zirconium, and 49 - 1% of the weight of a cerium.
- [Claim 33] The constituent according to claim 32 characterized by this cerium content being 1 - 30 % of the weight.
- [Claim 34] Claim 32 characterized by containing further 0.1 - 20% of the weight of the above-mentioned doping component, and the constituent of any one publication of 33.

[Claim 35] The constituent according to claim 34 characterized by the content of this doping component being 1 - 10 % of the weight.
[Claim 36] claim 34 characterized by this doping component existing in a zirconium dioxide and (or) the solid solution of cerium oxide, and the constituent of any one publication of 35.
[Claim 37] Operation for manufacturing them as the catalyst or catalyst support of the constituent obtained by the constituent of any one publication of claim 22-36, or the approach of any one publication of claim 1-21.
[Claim 38] The catalyst which porosity support becomes from this porosity support and the catalytic activity component which are characterized by including at least one sort of the constituent obtained by arbitration as mixture with an alumina by the constituent of any one publication of claim 22-36, or the approach of any one publication of claim 1-21.
[Claim 39] The monolith-type catalyst which is characterized by a porous layer containing at least one sort of the constituent obtained by arbitration as mixture with an alumina by the constituent of any one publication of claim 22-36, or the approach of any one publication of claim 1-21 and which a catalytic activity component becomes from the super-thermal-resistance structure (support) covered by this porous layer (wash coat) to which it adhered on it.
[Claim 40] an internal combustion engine, especially an automobile engine -- since -- claims 38 and 39 for processing exhaust gas -- the operation of the catalyst of any or one publication.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention especially has the improved specific surface area and the specific surface area which has thermal stability widely especially, therefore relates to the new manufacture approach of the constituent based on the field of a catalyst, and the mixed oxide of the zirconium and cerium which especially fit the use as for example, the catalyst itself and (or) catalyst support in the field of automobile afterburning (afterburning). This invention relates to the constituent based on the mixed oxide obtained by this manufacture approach as an industrial product new and useful again. Finally this invention relates to the specific usage of this constituent.

[0002]

[Background of the Invention] Independent or the degree put together and used has been increasing a zirconium dioxide and cerium oxide today especially into the constituent for these catalysts that are known as two significant and useful components, therefore are known as an example by both their considering as a polyfunctional catalyst, especially the catalyst aiming at processing of the exhaust gas from an internal combustion engine. It not only performs especially oxidation of a carbon monoxide and a hydrocarbon, but the catalyst which exists in exhaust gas, which exists in this gas and which can succeed also especially in reduction of nitrogen oxides is meant as various functions ("3 yuan (three-way)" catalyst). those presentations and an operation principle are already indicated by many reference about this catalyst, and forming much patents and (or) the theme of patent application will be described from now on. [0003] even if it carries out with the knowledge of modernization study, by the time it solves a zirconium dioxide and the mixed effectiveness of a cerium -- not resulting -- actually -- occasionally -- conflict -- even being generated -- the industrial "3 yuan" catalyst which still contains these both oxides now although carried out -- which [the] -- it seems that or it was established that it is that which is more synthetically [than the catalyst which does not contain either] effective a zirconium dioxide and cerium oxide exist generally by - found out with the gestalt of simple physical mixture of the oxide particle by which distinction tends [very] to attach uncombined condition -, i.e., these two components, into the last catalyst in the above catalysts which can succeed in a specific catalyst function and (or) an easy specific support function for other catalyst components, such as platinum, a rhodium, and other noble metals. This attributes a cause to the oxide powder and the fact that it will be obtained by careful mixing of precursor ** which can be pyrolyzed to this oxide if that is not right instead that this catalyst based on a zirconium dioxide and cerium oxide corresponds in most many cases.

[0004] Now, installation and use of the zirconium to the inside of the constituent of a catalyst and a cerium component are not performed with separation and an uncombined gestalt for various reasons in the field, but they are the oxides ZrO₂/CeO₂ mixed by the whole substantially and preferably on the contrary at solid-solution type truth. It succeeds in the attempt performed directly with the surprising upward tendency today with the gestalt. However, in such a case, this is also a completely customary demand in the field of a catalyst, but it is needed that it is possible for the mixed oxide which has the specific surface area which is thermal stability preferably possible [max] to come to hand. The fact that the effectiveness of a catalyst becomes large as the contact surface area between a catalyst (catalytic activity phase) and reagin generally becomes large is actually taken into consideration. It is appropriate to be maintained where a catalyst is divided as most as possible in both conditions the time of the beginning of using and after use hot to some extent and prolonged. - It is got blocked. The solid particulate or microcrystal which constitutes a catalyst can identify small as much as possible, and what is obtained only from the mixed oxide which has a high specific surface area which is comparatively stable to temperature is suitable.

[0005]

[Summary of the Invention] This invention aims at satisfying this need. To accuracy, more this invention economically simply And it is what means providing the whole with the new approach of making it possible to obtain access to the constituent crossed to the large field based on a solid-solution type mixed oxide in ZrO₂/CeO₂ system substantially with repeatability. It is (it is understood that "the constituent crossed to a large field" means that it can change within very large limits as the zirconium in the solid solution and the ratio of a cerium are shown below here). It is in the main benefit of this constituent having a large specific surface area, when a cerium content is high to one, and on the other hand, maintaining specific surface area even with after [significant to two] calcining in an elevated temperature.

[0006] The new synthetic approach which was suitable for preparation of the constituent based on the mixed oxide of a zirconium and a cerium according to this invention for this purpose is proposed. At the beginning of : (1) characterized by this approach consisting of the following substantial phases It mixes by the theoretical ratio of which a zirconium sol and a cerium sol are required (the ratio to the average diameter r₂ of the particle which constitutes this cerium sol of the average diameter r₁ of the particle which constitutes this zirconium sol -- r is at least 5 (r=r₁ / r₂)). (2) The precipitate which collected the precipitate by which added the base to the mixture obtained by next doing in this way, and (3) formation was carried out, and was collected by the (4) last is calcined.

[0007] It is possible to obtain a mixed oxide type phase in the low calcining temperature of about 700 degrees C by the approach by this invention. Thus, since this approach is enabled to use such low reaction temperature that it not usually think as compared with the matter known for the solid-solution composition field today, although the product obtained by that cause is naturally suitable for the use as a catalyst, it has a specific surface area high enough. this calcining phase makes it possible substantially to form a solid-solution phase, to raise the crystallinity of this solid solution, and (or) to adjust to the final value for which it asks to the usage which was able to give those specific surface area. Thus, the formed phase is clarified by X-ray-analysis analysis. Furthermore, it is possible by only adjusting the size of a start sol by this invention to adjust and control the size of the last powder obtained easily. Other descriptions of this invention, a mode, and benefit will become clear more completely as they read and advance the following description with various concrete and nonrestrictive examples which mean illustrating it.

[0008] "Specific surface area" means the B.E.T. specific surface area determined by the nitrogen adsorption according to the ASTM criterion D 3663-78 which was established from the Brunauer-Emmett-Teller approach and indicated by "The Journal of the American Chemical Society, 60, and 309 (1938)" in the following explanation of this invention. in addition, it must be understood as what also means the constituent (and the manufacture approach) containing the doping (stabilization) component by which it is further defined below in a zirconium dioxide and (or) the solid solution of cerium oxide again whenever the expression "the mixed oxide based on a zirconium and a cerium" is used.

[0009] Furthermore It sets to the suspension in an aquosity liquid phase, -, i.e., them, as which an expression called a cerium sol and a zirconium sol is interpreted in those most general semantics here. the oxide and (or) hydration oxide (hydroxide) of a cerium or a zirconium Any systems which consist of a solid-state particle of the colloid size made into a radical are expressed, and it is still more possible to carry out the amount content of residuals of the ion which for example, a nit rate, acetate, ammonium, etc. joined together, or stuck to arbitration. In this sol, although a cerium or a zirconium is a colloid gestalt or may be looked at by the whole with an ion gestalt and a colloid gestalt at coincidence, the ratio expressed according to an ion gestalt does not exceed about 10% of the total amount of the kind in a sol. It is desirable that the sol all of a cerium and whose zirconium are colloid gestalten is used in this invention. the average diameter of the colloid which finally constitutes a start sol -- Analytical Chemistry, 53, No.8, and 1007 A (1981) in -- I must be understood as a thing showing the hydraulic average diameter determined by semi- elastic light diffusion according to the approach described by Michael L.McConnell. It is used as a thing showing the hydraulic average diameter of the colloid which constitutes the given sol, without an expression called this "average sol size" or subsequent ones also distinguishing only in relation to the reason for giving explanation easily and clear.

[0010]

[Detailed Description of the Invention] The synthetic approach of the constituent by this invention is explained more to a detail after this. As mentioned above, the first stage story of the approach of this invention consists of preparing the mixture of a zirconium sol and a cerium sol. The various approaches of compounding them in the start zirconium sol used for this invention and a cerium sol, and a list are well learned by this contractor, and are already indicated by reference. Furthermore, some of those sols can be got in a commercial scene. For example, 140-300 degrees C of zirconium sols can be preferably obtained by hydrolyzing a zirconyl chloride or a zirconium nitrate solution at the temperature of 150-200 degrees C, while it is hot, the concentration of a zirconyl chloride or a zirconium nitrate solution is expressed with ZrO₂, and it is desirable that it is 0.1 - 2 mol/l. Moreover, it is also possible to prepare a zirconium sol by hydrolyzing a sulfuric-acid zirconium among a nitric-acid medium or a hydrochloric-acid medium, while it is desirable and hot at the temperature of about 90 degrees C, 80-150 degrees C and, the SO₃/ZrO₂ mole ratios of a sulfuric-acid zirconium solution are 0.34-1 preferably, and it is [the concentration is expressed with ZrO₂ and] desirable [concentration] that it is 0.1 - 2 mol/l. Thus, it is preferably neutralized by aquosity ammonia, and is washed and distribution is performed to a base and the gel obtained by addition of a nitric-acid solution next until pH is set to about 8 next, and as for pH of the distributed mixture at that time, it is desirable [as for the obtained basic sulfuric-acid zirconium] that it is 0.5-5.

[0011] 5-500nm of things for which the zirconium sol which has the average size of 10-200nm in useful is used is [in / this invention] possible. the cerium sol used for this invention -- the same -- all suitable techniques -- especially -- however, it can obtain by the approach described by patent application FR-A -2583735 by these people used here, FR-A -2583736, FR-A -2583737, FR-A -2596380, FR-A -2596382, FR-A -2621576, and FR-A -2655972 nonrestrictive. The average size is able to use preferably 3-100nm of 5-50nm cerium sols in this invention. It is chosen and the first stage pH, the concentration, and the introductory sequence of a start sol are adjusted so that the colloid mixture to produce may have stability and a homogeneous property. To perform stirring actuation to some extent for this purpose is needed. In addition, the amount which exists in the mixture produced in the amount-used list of a cerium and a zirconium must be simply [as usual and] equivalent to the theoretical ratio needed in order to obtain the end product for which it asks. The constituent which becomes available by the approach of this invention is explained below at a detail. As an essential description of the approach of this invention, the ratio (these two average sizes are understood to be what is expressed with the same unit like NANOMETORU) to the average size of the cerium sol of the average size of a zirconium sol must be about 5 or more than it. this -- as for a ratio, it is desirable that it is about ten or more, and it is still more desirable that it is about 20 at least. this -- it was found out that especially the product obtained less than by about five is deficient in a ratio to specific surface area, and it is remarkably [in all cases] inadequate for it to the use as a catalyst.

[0012] it is possible in the embodiment with especially benefit of the approach of this invention that a zirconium dioxide ZrO₂ and (or) cerium oxide CeO₂ are independent and to add further the 3rd component (or doping component) chosen from the component of which stabilizing the non-surface area of those oxides when it exists in the uncombined condition is known to above-mentioned mixture. that is, as a zirconium dioxide (zirconia) and (or) cerium oxide mentioned above, the drugs with which stabilizing the specific surface area is known when independent not expecting, and making it possible to improve the specific surface area of the mixed oxide type constituent of this invention substantially and for useful purpose to a surprising thing was also found out. a rare earth metal -- especially -- an yttrium, a lanthanum, a praseodymium, and a neodymium; alkaline earth metal -- especially -- magnesium, calcium, barium; aluminum; silicon; thorium; scandium; gallium; boron; titanium; vanadium; niobium; tantalum; chromium, or a bismuth -- since -- about the stabilizing agent of the component chosen, although it can mention as a stabilizing agent which can be used as mixture, of course, they are not [in / especially / this invention] independent or the thing restricted to this list. A lanthanum, aluminum, and especially three stabilizing agents of silicon are suitable. In most many cases, a stabilizing agent is introduced into mixture with the gestalt of the fusibility salt. Of course, installation with the gestalt of a sol is not excepted. As for the amount of the stabilizing agent used, it is common that it is the amount which expresses the content of the stabilization component in an end product with the gestalt of an oxide, and turns into 0.1 - 20% of the weight of the total weight of this product.

[0013] According to the second stage story of the approach of this invention, addition of a base is performed into the initial mixture obtained as mentioned above next. This addition is continued until a component precipitates completely. Especially the basic solution that can be used is a water solution of ammonia, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide. It is also possible to use ammonia gas. It is desirable that ammonia liquor is used in this invention. when it exists, and (or) when it dissolves in an aquosity medium easily, a base can also be introduced into direct initial mixture in a solid configuration. The normality of the basic solution used in this invention is not important, and it is desirable to still use the solution of 1-5-N concentration so, although it can cross to the large range of 0.1-11N. In fact, the addition of a base is decided that pH of mixture becomes seven or more preferably four or more on the last aspect of affairs of precipitate. It can add gradually or continuously, and it is accomplished, stirring preferably by the single step. This actuation can be performed at the temperature from a room temperature (18-25 degrees C) to the reflux temperature of a reaction mixture, and this reflux temperature may amount even to 120 degrees C. As for addition, it is desirable to be carried out at a room temperature.

[0014] In order to precipitate completely at the time of termination of addition of a basic solution, while it is for a while to arbitration, stirring of a reaction mixture can be continued further. At the time of termination of a precipitate phase, the solid-state precipitate

separated from mixture is recoverable using all customary solid-state / liquid separation technology, such as filtration (filtration), sedimentation, filtration (straining), and centrifugal separation. If the simple nature is taken into consideration, use of filtration (filtration) is desirable. Thus, although the collected product can be washed next and can use water or aquosity ammonia liquor for this washing, its use of water is desirable. Washing using use of an organic solvent, for example, alcohol, a ketone, a hydrocarbon, etc. is not excepted, either. In order to remove residual water, 80-300 degrees C of products washed at the end are preferably dried by arbitration in air at the temperature of 100-150 degree-C**, for example, and this desiccation is continued until the weight of a product becomes fixed. Desiccation of a product can also perform any of the suspension obtained by suspending again underwater the suspension directly produced from a precipitate phase, or the precipitate which was separated and was washed by arbitration as mentioned above they are according to customary spraying (spray drying).

[0015] in the culmination of the approach of this invention, after arbitration washed and (or) dries, calcining of the collected precipitate must be carried out to the last. This calcining is continued until formation of the mixed oxide for which it asks is performed completely. this makes it possible improvement and (or) to make it perfect, and finally the crystallinity of the solid-solution phase formed further can be adjusted in consideration of the fact that the specific surface area of a product becomes low, according to the following service temperature meant by the constituent of this invention as the calcining temperature used becomes high. The benefit which performs calcining of a constituent absolutely at temperature higher than required temperature and temperature more equal to subsequent service temperature at least to accuracy to obtain the generation Are that stabilization of the property of an end product is promoted, that is, when put on the bottom of a heat condition severer than the calcining temperature at which the product was exposed between that preparation, especially this actuation I hear that it points to restricting the danger of relating to change which may be generated in this product, and is about it. Although a calcining phase is generally performed under air, of course, calcining performed, for example in inert gas is not excepted, either.

[0016] As mentioned above, it is possible to obtain the solid solution at the very low synthetic temperature of about 700 degrees C by the approach of this invention, and the solid solution obtained has a very high specific surface area. The exact temperature of depend [existence of a doping component or / absent / greatly] in which the solid solution is formed is clear to that zirconium and cerium content list that are formed especially related, and, so, cannot express a general regulation about this point. However, it is observed that the 700-1000 degrees C of the last calcining phases can generally be performed appropriately [it is desirable and] at the temperature of the range of 800-1000 degrees C in practice. although an elevated temperature and the solid solution for which it asks especially are formed and (or) being clarified with an X-ray, after temperature higher than required temperature and calcining which comes out has absolutely the specific surface area which can completely permit the constituent of this invention. The constituent which enables it to obtain by the approach of this invention is explained to a detail after this. These constituents constitute the second theme of this invention. These constituents are first characterized with the specific surface area more than the 10m²/g. the constituent of this invention is useful ---like -- at least 20m²/g -- desirable -- at least 30m²/g -- it has the specific surface area of at least 40m²/g more preferably. In a certain case, the constituent obtained by the approach of this invention can even have the specific surface area of at least 50m²/g.

[0017] Furthermore, especially when they are exposed to comparatively high calcining temperature as another property of the constituent of this invention, for example, when it is used in the catalyst field in an exhaust muffler, it is mentioned that they are maintaining a completely suitable specific surface area. that is, -- in 800 degrees C -- the constituent of this invention -- at least 20m²/g -- desirable -- at least 30m²/g -- even if it has the specific surface area of at least 40m²/g more preferably and these constituents are heated by 900 degrees C -- this surface area -- yet -- at least 20m²/g -- desirable -- at least 30m²/g -- at least 40m²/g is maintained more preferably. If it puts in another way, I hear that the constituent of this invention has very good thermal stability about the specific surface area, and there is. Being able to clarify existence of the cerium in the constituent of this invention and a zirconium component (and arbitration doping component) by the easy chemical analysis, on the other hand, customary X-ray diffraction analysis shows the gestalt in which these exist. therefore, as mentioned above by the detail in the letter, the above-mentioned component exists with the solid solution or a mixed oxide type joint gestalt substantially and preferably in the constituent of this invention at the whole. Especially the X-ray diffraction spectrum of these constituents is a cubic (cubic). Or tetragonal phase (quadratic) Existence of the main phase corresponding to the zirconium dioxide which was crystalized by the system and made into it which can be recognized clearly is clarified, the unit lattice parameter is replaced to some extent as compared with the pure zirconium, and, so, this means generation of the true solid solution reflecting mixing of the cerium (and arbitration doping component) to the inside of a zirconium dioxide crystal lattice. When a cerium content is high, in the case of the both, ** which cannot join together or can observe the cerium oxide of the specific amount (small quantity) which contains ZrO₂ in the solid solution is completely embedded into the matrix of a constituent.

[0018] As a whole, the constituent obtained by the approach of this invention expresses with the gestalt of oxide, and contains 1 - 49% of the weight of a cerium, and 99 - 51% of the weight of a zirconium. Preferably, a cerium content is 1 - 30 % of the weight, and a zirconium content is 99 - 70 % of the weight. As this constituent was mentioned above, when it contains a doping component further, the content of this component can be expressed with the gestalt of an oxide, and can be 0.1 - 20 % of the weight to the whole constituent, and it is desirable that it is 1 - 10 % of the weight. So, although the solid solution which has a high specific surface area of this invention is mainly carried out based on a zirconium, it is understood that it can cross to the range of a quite large constituent. The upper limit of the cerium content in a constituent is actually imposed by only the limitation of the solubility over a zirconium dioxide.

[0019] Therefore, such a high specific surface area means that it can find out very many usages that the constituent obtained by this invention is surprised. especially they are the catalyst fields and it is suitable for being used as a catalyst and (or) catalyst support. it is possible to use them as the catalyst or catalyst support for performing various reactions, such as the cyclodehydrogenation of dehydration, hydrogen sulfuration, hydrogen denitrification, desulfurization, hydrogen desulfurization, a dehydrohalogenation, a reforming, steam reforming, cracking, hydrogenolysis, hydrogenation, a dehydrogenation, isomerization, disproportionation, oxychlorination, a hydrocarbon, or other organic compounds, oxidation and (or) a reduction reaction, the Clowes reaction, offgas treatment from an internal combustion engine, demetallization, methanization, or shift inversion. However, of course, one of the most important usages of the constituent of this invention is use as a catalyst constituent which means processing of the exhaust gas from an internal combustion engine, as mentioned above. Especially the constituent of this invention fits more manufacture of the catalyst which means processing of the exhaust gas from a Diesel engine in a detail. Behind, it is fabricated in order to form the catalyst of for example, a bead configuration, or the front stirrup into which catalytic activity components, such as noble metals, sink in this application in this constituent is the coat of super-thermal-resistance bodies, such as a ceramic or a metal monolith. - This coat is used in order to form - well known as "a wash coat (wash coat)" in the field. The following examples are illustrated without restricting this invention to it.

[0020]

[Example]

The cerium sol (7500g) (what was prepared according to instruction of the French country patent A-No. 2583736) which carries out

example 1CeO₂ (180g) content, and has the average colloid size of about 5nm 70%ZrO₂/30%CeO₂ It is 20% of the weight of ZrO₂ so that the last mixed oxide of a weight ratio presentation may be obtained. It mixed with the zirconium sol (2100g) which contains and has the average colloid size of 100nm ($r= 20$). The aquosity ammonia liquor (450g) of 2M was introduced stirring the obtained mixture violently. The last pH of precipitate mixture was about 7.5. Filtration recovered formed sediment, and it washed with water, and was made to dry in 120 degrees C in oven finally for 16 hours. after calcining at the temperature under air with various following, the BET specific surface area of the obtained product got with following one, and came out.

- 600 degrees C -- that of 6 hours, or glow: -- g-800degrees C of 76m²-- that of 3 hours, or glow: -- g-900degrees C of 34m²-- that of 6 hours, or glow: -- to the product by which calcining was carried out at 25m²/g900 degree C :-ZrO₂ by which existence of the following solid solutions was observed with the X-ray diffraction spectrum The first solid-solution phase which contains CeO₂ (about 5 % of the weight) in inside, and the average size of the microcrystal in this solid solution were about 10nm.

- CeO₂ The second solid-solution phase and the average size of a microcrystal which contain ZrO₂ (about 40 % of the weight) in inside were about 9nm.

Furthermore, the oxygen possession capacity (OSC) of the product obtained after calcining was carried out at 1000 degrees C was measured according to the following trial. The value was 3.8 ml CO/g CeO₂.

[0021] Oxygen possession capacity measurement trial: The product (0.3g) by which calcining was carried out at 1000 degrees C was exposed to the gas stream (2bar) containing helium by rate-of-flow 10 l/h. A carbon monoxide (5% concentration) or oxygen (2.5% concentration) was poured into carrier gas by pulse form voice. : which examined in order of the following -- O₂ of -1 ream which raises temperature to 400 degrees C under - helium - which sends a pulse and which sends CO pulse of -1 ream -- new -- a series of O₂ - alternation which sends a pulse -- CO and O₂ A pulse is sent.

In order to determine and evaluate possession capacity, it is mutual CO and mutual O₂. It is 1g CeO₂ between the last phases which consist of a pulse. The average CO consumption (ml) to depend was measured. Oxygen possession capacity ml O₂/g CeO₂ In order to express with a unit ml CO/g CeO₂ It is enough to divide the above-mentioned value expressed with the unit by 2.

[0022] Example 2 average colloid size repeated Example 1 except for the difference which used about 50nm ($r= 10$) zirconium sol. The description of the product obtained after calcining at 900 degrees C for 6 hours is phase: *ZrO₂ which got with following one, came out and was detected by a certain :BET specific surface area:20m²/g-X line. The first solid-solution phase which contains CeO₂ (about 25 % of the weight) in inside, and the average size of the microcrystal in this solid solution were about 11nm.

* CeO₂ Inner ZrO₂ The second solid-solution phase and average size consisted of a microcrystal which is about 6.5nm.

The oxygen possession capacity measured value of the product by which calcining was carried out at 1000 degrees C was 2.8 ml CO/g CeO₂.

[0023] Example 3 average colloid size repeated Example 1 except for the difference which used the cerium sol which is 15nm ($r= 6.5$) extent. The BET specific surface area of the product obtained after calcining at 900 degrees C for 6 hours was 22m²/g.

[0024] Example 4 -- this example illustrates this invention in relation to using aluminum in a doping agent and this case. Except for the point added to mixture by making a boehmite sol into a doping agent, Example 1 was repeated so that the constituent of this invention doped with 15% of the weight of the alumina (aluminum 2O₃) could be obtained. The BET specific surface area of the product obtained after calcining at 900 degrees C for 6 hours was 39m²/g.

[0025] Example 5 (example of a comparison)

Average colloid size repeated Example 1 except for the difference which used about 10nm ($r= 2$) zirconium sol. The BET specific surface area of the product obtained after calcining at 900 degrees C for 6 hours was small 10m²/g. It did not pass over the oxygen possession capacity of the product by which calcining was carried out at 1000 degrees C to 1.6 ml CO/g CeO₂.

[0026] Example 6 (example of a comparison)

The zirconium sol and this size whose average colloid size is about 50nm repeated Example 1 except for the difference which used the cerium sol ($r= 3.5$) which is about 15nm. The BET specific surface area of the product obtained after calcining at 900 degrees C for 6 hours was 18m²/g.

[0027] Example 7 (example of a comparison)

The weight ratio in an end product (after calcining) expresses a zirconium nitrate and a cerium nitrate as an oxide, and it is CeO₂ 2/20% of 80%ZrO₂(s). The mixed solution contained by the ratio of concentration which becomes was settled by adding an ammonium hydrogencarbonate in various pH. Filtration recovered precipitate, it was washed and was dried. After calcining at 900 degrees C under air for 6 hours, the BET specific surface area of two products obtained from the precipitate in pH4 and the precipitate in pH8 was 10m²/g, respectively.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

[Procedure revision]

[Filing Date] March 22, Heisei 6

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) the theoretical ratio corresponding to the end product for which it asks -- a zirconium sol and a cerium sol -- mixing (the ratio to the average diameter r₂ of the particle which constitutes this cerium sol of the average diameter r₁ of the particle which constitutes this zirconium sol -- r being at least 5)

(2) Add a base into the obtained mixture,

(3) Collect the formed precipitate,

(4) The synthetic approach of the constituent based on the mixed oxide of the zirconium characterized by including the phase of calcining sediment collected at the end, and a cerium.

[Claim 2] The approach according to claim 1 characterized by the average diameter of the particle which constitutes this zirconium sol being 5-500nm.

[Claim 3] The approach of any said one claim [which is characterized by the average diameter of the particle which constitutes this cerium sol being 3-100nm] publication.

[Claim 4] this -- a ratio -- said claim characterized by r being ten or more -- the approach of any or one publication.

[Claim 5] said claim characterized by adding the 3rd component (doping component) chosen from the component of which carrying out heat stabilization of the specific surface area of a zirconium dioxide and (or) cerium oxide is known to this mixture -- the approach of any or one publication.

[Claim 6] This doping component is especially a rare earth metal, and an yttrium, a lanthanum, a praseodymium, a neodymium; alkaline earth metal and the approach according to claim 5 characterized by being especially independent from magnesium, calcium, barium; aluminum; silicon; thorium; scandium; gallium; boron; titanium; vanadium; niobium; tantalum; chromium, or a bismuth, or being chosen as mixture.

[Claim 7] The approach of any said one claim [which is characterized by this base being aqueous ammonia, a sodium hydroxide, or a potassium hydroxide] publication.

[Claim 8] The approach of any said one claim [to which addition of a base is performed until the last pH of precipitate mixture is set to at least 4] publication.

[Claim 9] The approach according to claim 8 characterized by this pH being at least 7

[Claim 10] The approach of any said one claim [which is characterized by these precipitate being collected by filtration] publication.

[Claim 11] the collected precipitate -- next, said claim characterized by being preferably washed bywater -- the approach of any or one publication.

[Claim 12] The approach of any said one claim [which is characterized by drying the precipitate which was collected and was washed by arbitration] publication.

[Claim 13] The approach of any said one claim [which is characterized by performing this calcining at the temperature which is 700-1000 degrees C] publication.

[Claim 14] The approach of any said one claim [which is characterized by expressing with the gestalt of oxide and obtaining the constituent containing 51 - 99% of the weight of a zirconium, and 1 - 49% of the weight of a cerium] publication.

[Claim 15] It is the approach according to claim 14 characterized by expressing with the gestalt of an oxide and obtaining the constituent which contains further 1 - 10% of the weight of the above-mentioned doping component preferably 0.1 to 20% of the weight.

[Claim 16] The constituent based on the mixed oxide of the zirconium characterized by having the specific surface area of at least 10m²/g, and a cerium.

[Claim 17] The constituent according to claim 16 characterized by having the specific surface area of at least 20m²/g after 800-degree C calcining.

[Claim 18] Claim 16 characterized by having the specific surface area of at least 20m²/g after 900-degree C calcining, and the constituent of any one publication of 17.

[Claim 19] The constituent of any one publication of claim 16-18 characterized by expressing with the gestalt of oxide and containing 51 - 99% of the weight of a zirconium, and 49 - 1% of the weight of a cerium.

[Claim 20] The constituent according to claim 19 characterized by containing further 0.1 - 20% of the weight of the above-mentioned doping component.

[Claim 21] the constituent according to claim 20 characterized by this doping component existing in a zirconium dioxide and (or) the solid solution of cerium oxide.

[Claim 22] Operation for manufacturing them as the catalyst or catalyst support of the constituent obtained by the constituent of any one publication of claim 16-21, or the approach of any one publication of claim 1-15.

[Claim 23] The catalyst which porosity support becomes from this porosity support and the catalytic activity component which are characterized by including at least one sort of the constituent obtained by arbitration as mixture with an alumina by the constituent of

any one publication of claim 16-21, or the approach of any one publication of claim 1-15.

[Claim 24] The monolith-type catalyst which is characterized by a porous layer containing at least one sort of the constituent obtained by arbitration as mixture with an alumina by the constituent of any one publication of claim 16-21, or the approach of any one publication of claim 1-15 and which a catalytic activity component becomes from the super-thermal-resistance structure (support) covered by this porous layer (wash coat) to which it adhered on it.

[Claim 25] an internal combustion engine, especially an automobile engine -- since -- claims 23 and 24 for processing exhaust gas -- the operation of the catalyst of any or one publication.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279027

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 G 25/02				
B 01 D 53/36	Z A B	9042-4D		
	1 0 4 Z	9042-4D		
B 01 J 23/10	Z A B	8017-4G		
32/00	Z A B			

審査請求 有 発明の数40 FD (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平6-35177	(71)出願人	390023135 ローヌ-ブーラン・シミ RHONE-POULENC CHIMIE フランス国92408クールブボワ、ケ・ボーグル・ドウーメ、25
(22)出願日	平成6年(1994)2月9日	(72)発明者	ティエリ・ショパン フランス国サンドニ、リュ・オーギュスト・ブーラン、44
(31)優先権主張番号	93-01450	(72)発明者	ガブリエル・ビルミニ アメリカ合衆国ニュージャージー州プリンストン、ゴードン・ウェイ、25
(32)優先日	1993年2月10日	(74)代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)
(33)優先権主張国	フランス (FR)		

(54)【発明の名称】 ジルコニウム及びセリウムの混合酸化物を基とする組成物、その合成方法並びに使用方法

(57)【要約】

【目的】 热安定性のある広い比表面積を有するジルコニウム及びセリウムの混合酸化物からなる組成物、その合成方法及び使用方法を提供すること。

【構成】 本発明は、(1)ジルコニウムゾル及びセリウムゾルを所望される最終生成物に対応する理論量で混合し、(2)得られた混合物に塩基を添加し、(3)形成された沈殿物を回収し、(4)回収された沈殿物をか焼する、段階からなることを特徴とするジルコニウム及びセリウムの混合酸化物からなる組成物の製造方法、該組成物、及びこのようにして得られた組成物の、特に自動車あと燃え分野に於ける、触媒又は触媒担体としての使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 所望される最終生成物に対応する理論比でジルコニウムソル及びセリウムソルを混合し(該ジルコニウムソルを構成する粒子の平均直径 r_1 の該セリウムソルを構成する粒子の平均直径 r_2 に対する比 r は少なくとも5である)、

(2) 得られた混合物に塩基を添加し、

(3) 形成された沈殿物を回収し、

(4) 最後に回収された沈殿物をか焼する、段階を含むことを特徴とするジルコニウム及びセリウムの混合酸化物を基とする組成物の合成方法。

【請求項2】 該ジルコニウムソルを構成する粒子の平均直径が5~500nmであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 該平均直径が10~200nmであることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 該セリウムソルを構成する粒子の平均直径が3~100nmであることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項5】 該平均直径が5~50nmであることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 該比 r が10以上であることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項7】 該比 r が20以上であることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】 酸化ジルコニウム及び(又は)酸化セリウムの比表面積を熱安定化することが知られている成分から選択される3番目の成分(ドーピング成分)が該混合物に加えられることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項9】 該ドーピング成分が、希土類金属、とりわけイットリウム、ランタン、プラセオジム、ネオジム；アルカリ土類金属、とりわけマグネシウム、カルシウム、バリウム；アルミニウム；シリコン；トリウム；スカンジウム；ガリウム；ホウ素；チタン；バナジウム；ニオブ；タンタル；クロム又はビスマスから単独で又は混合物として選択されることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】 該ドーピング成分が、ランタン、アルミニウム、及びシリコンから単独で又は混合物として選択されることを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項11】 該塩基がアンモニア水、水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウムであることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項12】 アンモニア水溶液が使用されることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項13】 沈殿混合物の最終pHが少なくとも4になるまで塩基の添加が行なわれる前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項14】 該pHが少なくとも7であることを特徴

とする請求項13記載の方法。

【請求項15】 該沈殿物がろ過により回収されることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項16】 回収された沈殿物が次に、好ましくは水により洗浄されることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項17】 回収され、任意に洗浄された沈殿物が乾燥されることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項18】 該か焼が700~1000℃の温度で行なわれることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項19】 該温度が800~1000℃であることを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項20】 酸化物の形態で表して、51~99重量%のジルコニウム及び1~49重量%のセリウムを含有する組成物を得ることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項21】 酸化物の形態で表して、0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%の上記ドーピング成分を更に含有する組成物を得ることを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項22】 少なくとも10m²/gの比表面積を有することを特徴とするジルコニウム及びセリウムの混合酸化物を基とする組成物。

【請求項23】 該比表面積が少なくとも20m²/gであることを特徴とする請求項22記載の組成物。

【請求項24】 該比表面積が少なくとも30m²/gであることを特徴とする請求項23記載の組成物。

【請求項25】 該比表面積が少なくとも40m²/gであることを特徴とする請求項24記載の組成物。

【請求項26】 800℃でのか焼後、少なくとも20m²/gの比表面積を有することを特徴とする請求項22~25の何れか1つに記載の組成物。

【請求項27】 該比表面積が少なくとも30m²/gであることを特徴とする請求項26記載の組成物。

【請求項28】 該比表面積が少なくとも40m²/gであることを特徴とする請求項27記載の組成物。

【請求項29】 900℃でのか焼後、少なくとも20m²/gの比表面積を有することを特徴とする請求項22~28の何れか1つに記載の組成物。

【請求項30】 該比表面積が少なくとも30m²/gであることを特徴とする請求項29記載の組成物。

【請求項31】 該比表面積が少なくとも40m²/gであることを特徴とする請求項30記載の組成物。

【請求項32】 酸化物の形態で表して、51~99重量%のジルコニウム及び49~1重量%のセリウムを含有することを特徴とする請求項22~31の何れか1つに記載の組成物。

【請求項33】 該セリウム含有量が1~30重量%

あることを特徴とする請求項32記載の組成物。

【請求項34】 0.1~20重量%の上記ドーピング成分を更に含有することを特徴とする請求項32及び33の何れか1つに記載の組成物。

【請求項35】 該ドーピング成分の含有量が1~10重量%であることを特徴とする請求項34記載の組成物。

【請求項36】 該ドーピング成分が酸化ジルコニウム及び(又は)酸化セリウムの固溶体中に存在することを特徴とする請求項34及び35の何れか1つに記載の組成物。

【請求項37】 請求項22~36の何れか1つに記載の組成物又は請求項1~21の何れか1つに記載の方法により得られる組成物の触媒又は触媒担体としての或はそれらを製造する為の使用方法。

【請求項38】 多孔質担体が、任意にアルミナとの混合物として、請求項22~36の何れか1つに記載の組成物又は請求項1~21の何れか1つに記載の方法により得られる組成物の少なくとも1種を含むことを特徴とする該多孔質担体及び触媒活性成分からなる触媒。

【請求項39】 多孔質層が、任意にアルミナとの混合物として、請求項22~36の何れか1つに記載の組成物又は請求項1~21の何れか1つに記載の方法により得られる組成物の少なくとも1種を含むことを特徴とする、触媒活性成分がその上に付着された該多孔質層(ウォッシュコート)に被覆された超耐熱性構造(担体)からなるモノリスタイプ触媒。

【請求項40】 内燃機関、特に自動車エンジン、からの排気ガスを処理する為の請求項38及び39何れか1つに記載の触媒の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は改良された比表面積、特に広く熱安定性のある比表面積を有し、従って特に触媒の分野、とりわけ自動車あと燃え(afterburning)の分野で例えば触媒自体及び(又は)触媒担体としての使用に適している、ジルコニウムとセリウムとの混合酸化物を基とする組成物の新規な製造方法に関するものである。本発明はまた、新規で有益な工業製品として、該製造方法により得られる混合酸化物を基とする組成物に関するものである。最後に本発明は該組成物の特定の使用法に関するものである。

【0002】

【発明の背景】 酸化ジルコニウム及び酸化セリウムは今日特に有意義で有益な2つの成分として知られており、従って、一例として、それらは共に多機能触媒、特に内燃機関からの排気ガスの処理を目的とする触媒、として知られる該触媒用の組成物中に、単独又は組み合わされて使用される度合いが増加してきている。多機能とは、排気ガス中に存在する特に一酸化炭素と炭化水素の酸化

を行なうだけでなく、該ガス中に存在する特に窒素酸化物の還元をも為すことができる触媒が意味される(「三元(three-way)」触媒)。かかる触媒に関してそれらの組成及び作用原理は既に多くの文献に記載されており、数々の特許及び(又は)特許出願の主題を形成してきたものであることは今後記述される。

【0003】 現代化学の知識をもってしても酸化ジルコニウム及びセリウムの混合効果を解明するまでには至っておらず、実際、時には矛盾を生じさえするのであるが、それでも現在では該酸化物の両方を含有する工業「三元」触媒は、そのどちらをも又はどちらか一方を含まない触媒よりも総合的に効果があるものであることは確立されたようである。白金、ロジウム及び他の貴金属等の他の触媒成分の為に特定の触媒機能及び(又は)簡単な支持機能を為すことのできる上述のような触媒に於て、酸化ジルコニウム及び酸化セリウムは概して非結合状態一つまりこれら2つの成分は、最終触媒中に非常に区別のつきやすい酸化物粒子の単純な物理的混合物の形態で見い出される-で存在する。このことは酸化ジルコニウム及び酸化セリウムを基とする該触媒は最も多くの場合対応する酸化物粉末、そうでなければその代りに該酸化物に対し熱分解可能な先駆物質、の入念な混合により得られるという事実に一因を帰する。

【0004】さて、斯界に於て触媒の組成物中へのジルコニウム及びセリウム成分の導入及び使用を、様々な理由により、分離及び非結合の形態で行なうのではなく、その反対に、実質的にそして好ましくは全体に固溶体タイプの真に混合された酸化物 ZrO_2/CeO_2 の形態で直接行なう試みが今日驚くべき増加傾向をもって為されている。しかし、そのような場合、これは触媒の分野に於て全く慣習的な要求でもあるのだが、最大可能な、又好ましくは熱安定性である比表面積を有する混合酸化物入手することが可能であることが必要となってくる。実際、触媒の効率は一般に触媒(触媒活性相)と反応体との間の接触表面積が広くなるにつれ大きくなるという事実を考慮し、使用開始時及び多かれ少なかれ高温での長時間の使用後両方の状態に於て触媒が可能な限り最も分割された状態で維持されることが適切である一つまり、触媒を構成する固体粒子又は微結晶が可能な限り小さくかつ識別でき、比較的温度に対し安定性のある高い比表面積を有する混合酸化物からのみ得られるものが適している。

【0005】

【発明の概要】 本発明はかかる必要性を満足させることを目的とするものである。より正確には、本発明は、簡単に、経済的に、及び再現性をもって ZrO_2/CeO_2 システムに於ける実質的に又は全体に固溶体タイプの混合酸化物を基とする広い領域に渡る組成物へのアクセスを得ることを可能とする新規な方法を提供することを意図するものであり(「広い領域に渡る組成物」とはここでは固

溶体中のジルコニウム及びセリウムの比が下に示されるように非常に広い範囲内で変化することができるということを意味すると理解される）、一方、該組成物の主要な有益性は一つにはセリウム含有量が高い場合に於てさえも広い比表面積を有し、二つには高温でのか焼の後でさえ有意義な比表面積を維持していることにある。

【0006】この目的の為に、本発明に従いジルコニウムとセリウムとの混合酸化物を基とする組成物の調製に適した新規な合成方法が提案され、該方法は以下の実質的段階からなることを特徴とする：

(1) 初めに、ジルコニウムソル及びセリウムソルを要求される理論比で混合し（該ジルコニウムソルを構成する粒子の平均直径 r_1 の該セリウムソルを構成する粒子の平均直径 r_2 に対する比 r は少なくとも5である（ $r = r_1 / r_2$ ））、(2) 次にこのようにして得られた混合物に塩基を加え、(3) 形成された沈殿物を回収し、(4) 最後に回収された沈殿物をか焼する。

【0007】本発明による方法により、約700℃の低いか焼温度に於て混合酸化物タイプの相を得ることが可能である。このように本方法は、今日固溶体合成分野で知られている事柄に比較して通常考えられない程低い反応温度を使用することを可能とするものであるので、それにより得られる生成物は当然触媒としての使用に適切であるのに十分に高い比表面積を有している。該か焼段階は固溶体相を形成すること、該固溶体の結晶度を向上させること、及び（又は）それらの比表面積を与えた使用法に対して所望される最終値に調節すること、を実質的に可能にする。このように形成された相はX線解析分析により明らかにされる。更に、本発明により単に出発ソルのサイズを調節することにより、得られる最終粉末のサイズを容易に調節、制御することが可能である。本発明の他の特徴、態様、有益性は、それを例証することを意図する様々な具体的かつ非制限的な例と共に、下記の記述を読み進めるにつれより完全に明確になるであろう。

【0008】本発明の以下の説明に於て、「比表面積」とはBrunauer-Emmett-Teller方法から確立され“The Journal of the American Chemical Society, 60, 309(1938)”に記載されたASTM標準D 3663-78に従う空素吸着により決定されたB. E. T. 比表面積を意味する。加えて、「ジルコニウム及びセリウムを基とする混合酸化物」という表現が使用される度に、それはまた酸化ジルコニウム及び（又は）酸化セリウムの固溶体中に更に以下に定義されるドーピング（安定化）成分を含有する組成物（及びその製造方法）も意味するものと理解されなければならない。

【0009】更には、セリウムソル及びジルコニウムソルという表現はここではそれらの最も一般的の意味に於て解釈される一つまりそれらは水性液体相中のサスペンションに於いてセリウム又はジルコニウムの酸化物及び

（又は）水和酸化物（水酸化物）を基とするコロイドサイズの固体微粒子からなる如何なる系をも表し、更に任意に、例えばニトロート、アセテート、アンモニウム等の結合した又は吸着したイオンを残留量含有する事が可能である。かかるソルに於ては、セリウム又はジルコニウムが全体にコロイド形態で、又は同時にイオン形態及びコロイド形態で見られることがあるが、イオン形態により表される比率がソル中の種の総量の約10%を超えることはない。本発明に於てはセリウム及びジルコニウムが全てコロイド形態であるソルが使用されることが好ましい。最後に、出発ソルを構成するコロイドの平均直径とは、Analytical Chemistry, 53, No. 8, 1007 A (1981) に於てMichael L. McConnellにより記述された方法に従う準弾性光拡散により決定された液体力学的平均直径を表すものとして理解されなければならない。説明を容易にそして明確にするという理由にのみ関連して、これ以降「平均ソルサイズ」という表現もまた、区別することなく、与えられたソルを構成するコロイドの液体力学的平均直径を表すものとして使用される。

【0010】

【発明の具体的な説明】本発明による組成物の合成方法をこれからより詳細に説明する。上述したように、本発明の方法の第一段階はジルコニウムソルとセリウムソルとの混合物を調製することからなる。本発明に使用される出発ジルコニウムソル及びセリウムソル、並びにそれらを合成する様々な方法は、当業者にはよく知られており既に文献に記載されている。更にそれらのソルの幾つかは市場で手に入れることができる。例えば、ジルコニウムソルは140～300℃、好ましくは150～200℃の温度で塩化ジルコニル又は硝酸ジルコニル溶液を熱いうちに加水分解することにより得ることができ、塩化ジルコニル又は硝酸ジルコニル溶液の濃度は ZrO_2 を表して0.1～2 mol/lであることが好ましい。また、ジルコニウムソルを硝酸媒体又は塩酸媒体中に於て硫酸ジルコニウムを80～150℃、好ましくは約90℃の温度で熱いうちに加水分解することにより調製することも可能であり、硫酸ジルコニウム溶液の SO_4^{2-}/ZrO_2 モル比は好ましくは0.34～1であり、その濃度は ZrO_2 を表して0.1～2 mol/lであることが好ましい。このようにして得られた塩基性硫酸ジルコニウムは次にpHが約8になるまで塩基、好ましくは水性アンモニアにより中和され、洗浄され、次に硝酸溶液の添加により得られたゲルに分散が行なわれ、その時の分散混合物のpHは0.5～5であることが好ましい。

【0011】本発明に於て5～500 nm、有益的には10～200 nmの平均サイズを有するジルコニウムソルを使用することが可能である。本発明に使用されるセリウムソルも同様に全ての適切な技術、特に、しかし非制限的に、ここに援用される本出願人による特許出願F 50 R-A-2583735, FR-A-2583736,

FR-A-2583737、FR-A-2596380、FR-A-2596382、FR-A-2621576、及びFR-A-2655972、に記述された方法により得ることができる。本発明に於てはその平均サイズが3~100nm、好ましくは5~50nmのセリウムゾルを使用することが可能である。出発ゾルの初期pH、濃度及び導入順序は、生じるコロイド混合物が安定かつ均質な性質を持つように選択され調節される。この目的の為に、多かれ少なかれ攪拌操作を行なうことが必要とされる。加えて、セリウム及びジルコニウムの使用量並びに生じる混合物中に存在する量は、所望される最終生成物を得る為に必要とされる理論比率に慣習的にそして単純に対応するものでなければならない。本発明の方法により入手可能となる組成物は以下に詳細に説明される。本発明の方法の本質的特徴として、ジルコニウムゾルの平均サイズのセリウムゾルの平均サイズに対する比（これら2つの平均サイズは例えばナノメートルのように同一の単位で表されているものと理解される）は、約5又はそれ以上でなければならない。該比は約10以上であることが好ましく、少なくとも約20であることが更に好ましい。該比が約5未満で得られた生成物は比表面積に特に乏しく、全ての場合に於て触媒としての使用に著しく不十分であることが見出された。

【0012】本発明の方法特に有益性のある実施態様に於て、上述の混合物に、酸化ジルコニウム ZrO_2 及び（又は）酸化セリウム CeO_2 が単独及び非結合状態で存在する場合にこれらの酸化物の非表面積を安定化することが知られている成分から選択される3つ目の成分（若しくはドーピング成分）を更に加えることが可能である。つまり酸化ジルコニウム（ジルコニア）及び（又は）酸化セリウムが、上述したように、単独の場合にその比表面積を安定化させることができるとされている薬剤が、予期せずそして驚くべきことに、本発明の混合酸化物タイプの組成物の比表面積を実質的にかつ有意義に改良することも可能にすることが見出されたのである。希土類金属、とりわけイットリウム、ランタン、プラセオジム、ネオジム；アルカリ土類金属、とりわけマグネシウム、カルシウム、バリウム；アルミニウム；シリコン；トリウム；スカンジウム；ガリウム；ホウ素；チタン；パナジウム；ニオブ；タンタル；クロム又はビスマス、から選択される成分の安定化剤を特に本発明に於て単独又は混合物として使用することができる安定化剤として挙げることができるが、勿論、このリストに制限されるものではない。ランタン、アルミニウム、及びシリコンの3つの安定化剤は特に適したものである。安定化剤は最も多くの場合その可溶性塩の形態で混合物中に導入される。ゾルの形態での導入は勿論除外されない。使用される安定化剤の量は、最終生成物中の安定化成分の含量を酸化物の形態で表して、該生成物の全重量の0.1~20重量%になるような量であるのが一般的である。

【0013】本発明の方法の第二段階に従い、上記のようにして得られた初期混合物に次に塩基の添加が行なわれる。該添加は成分が完全に沈殿するまで続けられる。使用できる塩基性溶液は、特に、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液である。アンモニアガスを使用することもまた可能である。本発明に於てはアンモニア溶液が使用されることが好ましい。それが存在する場合及び（又は）それが水性媒体に容易に溶解する場合には、塩基を固体の形状で直接初期混合物に導入することもできる。本発明に於ては使用される塩基性溶液の規定度は重要ではなく、それ故、例えば0.1~1Nの広い範囲に渡ることができるが、それでも1~5N濃度の溶液を使用する事が好ましい。実際には、沈殿の最終局面で混合物のpHが4以上、好ましくは7以上、になるように塩基の添加量が決められる。添加を徐々に又は連続的に一段階で行なうことができ、好ましくは攪拌しながら為される。この操作を室温（18~25°C）から反応混合物の還流温度までの温度で行なうことができ、該還流温度は例えば120°Cにまで達することができる。添加は室温で行なわれることが好ましい。

【0014】塩基性溶液の添加の終了時に、沈殿を完全に行なう為に任意にしばらくの間反応混合物の攪拌を更に続けることができる。沈殿段階の終了時に、混合物から分離された固体沈殿物を、例えば、ろ過(filtration)、沈降、ろ過(straining)、遠心分離等の全ての慣習的固体／液体分離技術を用いて回収することができる。その簡素性を考慮すればろ過(filtration)の使用が好ましい。このように回収された生成物は次に洗浄されることができ、この洗浄には水又は水性アンモニア溶液を用いることができるが、水の使用が好ましい。有機溶媒の使用、例えば、アルコール、ケトン、炭化水素等、を使用して洗浄を行なうことも除外されない。最後に洗浄された生成物は、残留水を除去する為に、任意に、例えば80~300°C、好ましくは100~150°C、の温度で空気中で乾燥され、該乾燥は生成物の重量が一定になるまで続けられる。生成物の乾燥は、沈殿段階から直接生じるサスペンション或は分離され上述のように任意に洗浄された沈殿物を水中に再び懸濁することにより得られたサスペンションの何れかを慣習的噴霧（噴霧乾燥）により行なうこともできる。

【0015】本発明の方法の最終段階に於て、任意に洗浄及び（又は）乾燥された後、回収された沈殿物は最後にか焼されなければならない。このか焼は所望される混合酸化物の形成が完全に行なわれるまで続けられる。このことは更に形成される固溶体相の結晶度を向上及び（又は）完全にすることを可能にし、使用されるか焼温度が高くなるにつれ生成物の比表面積が低くなるという事実を考慮して、本発明の組成物に意図される次の使用温度に従い最終的に調節されることがある。その生成50を得るのに絶対に必要な温度及びより正確にはその後の

使用温度に少なくとも等しい温度より高い温度で組成物のか焼を行なう有益性は、最終生成物の特性の安定化が促進されることであり、つまりこの操作は特に生成物がその調製の間に晒されたか焼温度よりも過酷な熱条件下に置かれた場合に、該生成物中に発生する可能性のある変化に関する危険性を制限することを指向するものであるということである。か焼段階は一般に空気下で行なわれるが、例えば不活性ガス中で行なわれるか焼も勿論除外されるものではない。

【0016】上述したように、本発明の方法により700°C程度の非常に低い合成温度で固溶体を得ることが可能であり、得られる固溶体は非常に高い比表面積を有している。固溶体が形成される正確な温度はその組成、特に関連するジルコニウム及びセリウム含量並びにドーピング成分の存在又は不在に大きく依存することは明らかであり、それ故この点に関して一般的規則を述べることはできない。しかし、実際上は最終か焼段階を一般に700~1000°C、好ましくは800~1000°Cの範囲の温度で適切に実行できることが観察されている。高温、特に所望される固溶体を形成し及び（又は）X線により明確にするのに絶対に必要な温度より高い温度、でのか焼の後でさえ本発明の組成物は全く許容できる比表面積を有している。本発明の方法により得ることが可能になる組成物がこれから詳細に説明される。これらの組成物は本発明の二番目の主題を構成する。これらの組成物はまずその10m²/g以上の比表面積により特徴付けられる。本発明の組成物は有益的には少なくとも20m²/g、好ましくは少なくとも30m²/g、より好ましくは少なくとも40m²/gの比表面積を有している。本発明の方法により得られる組成物は、ある場合に於ては、少なくとも50m²/gの比表面積を有することさえ可能である。

【0017】更に、本発明の組成物の別の特性として、それらが比較的高いか焼温度に晒された場合に、例えば特に排気消音器に於て触媒分野で使用されたような場合に、全く適切な比表面積をそれらが保っているということが挙げられる。つまり800°Cに於ても本発明の組成物は少なくとも20m²/g、好ましくは少なくとも30m²/g、より好ましくは少なくとも40m²/gの比表面積を有しており、これらの組成物が900°Cに加熱されても該表面積はまだ少なくとも20m²/g、好ましくは少なくとも30m²/g、より好ましくは少なくとも40m²/gを維持する。換言すれば本発明の組成物はその比表面積に関して非常に良好な熱安定性を有しているということである。本発明の組成物中のセリウム及びジルコニウム成分（及び任意にドーピング成分）の存在は簡単な化学分析により明らかにできること、一方慣習的X線回析分析はこれらが存在する形態を示す。従って、明細書中に上述されたように前述の成分は本発明の組成物中に実質的に、そして好ましくは、全体に固溶体又は混合酸化物タイプの結合形態で存在する。これら組成物のX線回析

スペクトルは特に立方晶(cubic) 又は正方晶(quadratic) 系に結晶化された酸化ジルコニウムに対応する明確に認識できる主相の存在を明らかにし、その単位格子パラメーターは純粋なジルコニウムに比較して多かれ少なかれ置き換えられており、これは酸化ジルコニウム結晶格子中へのセリウム（及び任意にドーピング成分）の混入を反映し、それ故真の固溶体の生成を意味している。セリウム含量が高い場合には、非結合の又は固溶体中にZrO₂を含有する特定の量（少量）の酸化セリウムを観察することができる、が、その両方の場合に於て完全に組成物のマトリックス中に埋め込まれている。

【0018】本発明の方法により得られる組成物は全体として、酸化物の形態で表して、1~49重量%のセリウム及び99~51重量%のジルコニウムを含有する。好ましくは、セリウム含量は1~30重量%であり、ジルコニウム含量は99~70重量%である。該組成物が上述されたように更にドーピング成分を含有する場合には、該成分の含量は、酸化物の形態で表現して、組成物全体に対して0.1~20重量%であることができ、1~10重量%であることが好ましい。それ故、本発明の高い比表面積を有する固溶体は主にジルコニウムを基とするものではあるが、かなり広い組成物の範囲に渡ることができることが理解される。組成物中のセリウム含量の上限は、実際、酸化ジルコニウムに対するその溶解度の限界のみにより課せられるものである。

【0019】従って、本発明により得られる組成物の驚く程高い比表面積は、それが非常に多くの使用法を見出すことができるということを意味している。それらは特に触媒分野で、触媒及び（又は）触媒担体として使用されることに適している。それらを、例えば、脱水、水素硫化、水素脱硝、脱硫、水素脱碳、脱ハロゲン化水素、リホーミング、スチームリホーミング、クラッキング、水素添加分解、水素化、脱水素、異性化、不均化、オキシクロリネーション、炭化水素又は他の有機化合物の脱水素環化、酸化及び（又は）還元反応、クラウス反応、内燃機関からの排ガス処理、脱金属、メタン化、又はシフト転化等の様々な反応を行なう為の触媒又は触媒担体として使用することが可能である。しかしながら、本発明の組成物の最も重要な使用法の1つは、勿論、上述したように、内燃機関からの排ガスの処理を意図する触媒構成成分としての使用である。本発明の組成物は、より詳細には、特にディーゼル機関からの排ガスの処理を意図する触媒の製造に適している。この出願に於て、該組成物は貴金属等の触媒活性成分により含浸される前又は後に、例えばビーズ形状の触媒を形成する為に成形され、或はセラミック又は金属モノリス等の超耐熱性物体の被膜—この被膜は斯界に於て「ウォッシュコート(wash coat)」として良く知られている—を形成する為に使用される。以下の例は本発明をそれに制限することなく例証するものである。

11

【0020】

【実施例】

例1

CeO_2 (180 g) 含有し約5 nmの平均コロイドサイズを有するセリウムゾル (7500 g) (仏国特許A-2583736号の教示に従い調製されたもの) を、70% ZrO_2 / 30% CeO_2 の重量比組成の最終混合酸化物が得られるように、20重量%の ZrO_2 を含有し100 nm ($r=20$) の平均コロイドサイズを有するジルコニウムゾル (2100 g) と混合した。得られた混合物を激しく攪拌しながら2 Mの水性アンモニア溶液 (450 g) を導入した。沈殿混合物の最終pHは約7.5であった。形成された沈殿物をろ過により回収し、水で洗浄し、最後にオーブン中で120°Cに於て16時間乾燥させた。空気下に於て下記の様々な温度でか焼した後、得られた生成物のBET比表面積は以下のとおりであった。

- 600°Cで6時間のか焼: $7.6 \text{ m}^2/\text{g}$

- 800°Cで3時間のか焼: $3.4 \text{ m}^2/\text{g}$

- 900°Cで6時間のか焼: $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$

900°Cでか焼された生成物には、X線回析スペクトルにより以下の固溶体の存在が観察された:

- ZrO_2 中に CeO_2 (約5重量%) を含む第一固溶体相、この固溶体中の微結晶の平均サイズは10 nm程度であった。

- CeO_2 中に ZrO_2 (約40重量%) を含む第二固溶体相、微結晶の平均サイズは9 nm程度であった。

更に、1000°Cでか焼された後に得られた生成物の酸素保有能力 (OSC) が下記の試験に従い測定された。

その値は3.8 ml CO/g CeO_2 であった。

【0021】酸素保有能力測定試験:

1000°Cでか焼された生成物 (0.3 g) をヘリウムを含有するガス流 (2 bar) に流速10 l/hで晒した。キャリヤーガスに一酸化炭素 (5%濃度) 又は酸素 (2.5%濃度) をパルスの形態で注入した。以下の順番で試験を行なった:

- ヘリウム下で温度を400°Cに上げる、

- 一連の O_2 パルスを送る、

- 一連のCOパルスを送る、

- 新たに一連の O_2 パルスを送る、

- 交互にCO及び O_2 パルスを送る。

保有能力を決定、評価する為に、交互のCO及び O_2 パルスからなる最後の段階の間に1グラムの CeO_2 による平均CO消費量 (ml) を測定した。酸素保有能力を ml O₂/g CeO_2 の単位で表す為には ml CO/g CeO_2 単位で表された前出の値を2で割ることで十分である。

【0022】例2

平均コロイドサイズが約50 nm ($r=10$) のジルコ

12

ニウムゾルを使用した違いを除いて例1を繰り返した。900°Cで6時間か焼した後に得られた生成物の特徴は以下のとおりである:

- BET比表面積: $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$

- X線により検出された相:

* ZrO_2 中に CeO_2 (約25重量%) を含む第一固溶体相、この固溶体中の微結晶の平均サイズは約11 nmであった。

* CeO_2 中の ZrO_2 の第二固溶体相、平均サイズが約6.5 nmの微結晶からなっていた。

1000°Cでか焼された生成物の酸素保有能力測定値は2.8 ml CO/g CeO_2 であった。

【0023】例3

平均コロイドサイズが15 nm ($r=6.5$) 程度のセリウムゾルを使用した違いを除いて例1を繰り返した。

900°Cで6時間か焼した後に得られた生成物のBET比表面積は $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0024】例4

この例はドーピング剤、この場合アルミニウム、を使用することに関連して本発明を例証するものである。15重量%のアルミナ (Al_2O_3) でドープした本発明の組成物を得られるように、ペーム石ゾルをドーピング剤として混合物に加えた点を除いて例1を繰り返した。900°Cで6時間か焼した後に得られた生成物のBET比表面積は $3.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0025】例5 (比較例)

平均コロイドサイズが約10 nm ($r=2$) のジルコニウムゾルを使用した違いを除いて例1を繰り返した。900°Cで6時間か焼した後に得られた生成物のBET比表面積は僅か $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。1000°Cでか焼された生成物の酸素保有能力は1.6 ml CO/g CeO_2 にしか過ぎなかった。

【0026】例6 (比較例)

平均コロイドサイズが約50 nmのジルコニウムゾル及び該サイズが15 nm程度のセリウムゾル ($r=3.5$) を使用した違いを除いて例1を繰り返した。900°Cで6時間か焼した後に得られた生成物のBET比表面積は $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0027】例7 (比較例)

40 硝酸ジルコニウムと硝酸セリウムとを最終生成物 (か焼後) 中の重量比が酸化物として表して80% ZrO_2 / 20% CeO_2 となるような濃度比で含有する混合溶液を、様々なpHに於て炭酸水素アンモニウムを添加することにより沈殿させた。沈殿物をろ過により回収し、洗浄し、乾燥させた。空気下に於て900°Cで6時間か焼した後、pH 4に於ける沈殿及びpH 8に於ける沈殿から得られた2つの生成物のBET比表面積はそれぞれ10 m^2/g であった。

【手続補正書】

【提出日】平成6年3月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 所望される最終生成物に対応する理論比でジルコニウムソル及びセリウムソルを混合し(該ジルコニウムソルを構成する粒子の平均直径 r_1 の該セリウムソルを構成する粒子の平均直径 r_2 に対する比 r は少なくとも5である)、

(2) 得られた混合物に塩基を添加し、

(3) 形成された沈殿物を回収し、

(4) 最後に回収された沈殿物をか焼する、段階を含むことを特徴とするジルコニウム及びセリウムの混合酸化物を基とする組成物の合成方法。

【請求項2】 該ジルコニウムソルを構成する粒子の平均直径が5~500nmであることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 該セリウムソルを構成する粒子の平均直径が3~100nmであることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項4】 該比 r が10以上であることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項5】 酸化ジルコニウム及び(又は)酸化セリウムの比表面積を熱安定化することが知られている成分から選択される3番目の成分(ドーピング成分)が該混合物に加えられることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項6】 該ドーピング成分が、希土類金属、とりわけイットリウム、ランタン、ラセオジム、ネオジム；アルカリ土類金属、とりわけマグネシウム、カルシウム、バリウム；アルミニウム；シリコン；トリウム；スカンジウム；ガリウム；ホウ素；チタン；バナジウム；ニオブ；タンタル；クロム又はビスマスから単独で又は混合物として選択されることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】 該塩基がアンモニア水、水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウムであることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項8】 沈殿混合物の最終pHが少なくとも4になるまで塩基の添加が行なわれる前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項9】 該pHが少なくとも7であることを特徴とする請求項8記載の方法

【請求項10】 該沈殿物がろ過により回収されることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項11】 回収された沈殿物が次に、好ましくは

水により洗浄されることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項12】 回収され、任意に洗浄された沈殿物が乾燥されることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項13】 該か焼が700~1000°Cの温度で行なわれることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項14】 酸化物の形態で表して、51~99重量%のジルコニウム及び1~49重量%のセリウムを含有する組成物を得ることを特徴とする前記請求項何れか1つに記載の方法。

【請求項15】 酸化物の形態で表して、0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%の上記ドーピング成分を更に含有する組成物を得ることを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項16】 少なくとも10m²/gの比表面積を有することを特徴とするジルコニウム及びセリウムの混合酸化物を基とする組成物。

【請求項17】 800°Cでのか焼後、少なくとも20m²/gの比表面積を有することを特徴とする請求項16記載の組成物。

【請求項18】 900°Cでのか焼後、少なくとも20m²/gの比表面積を有することを特徴とする請求項16及び17の何れか1つに記載の組成物。

【請求項19】 酸化物の形態で表して、51~99重量%のジルコニウム及び49~1重量%のセリウムを含有することを特徴とする請求項16~18の何れか1つに記載の組成物。

【請求項20】 0.1~20重量%の上記ドーピング成分を更に含有することを特徴とする請求項19記載の組成物。

【請求項21】 該ドーピング成分が酸化ジルコニウム及び(又は)酸化セリウムの固溶体中に存在することを特徴とする請求項20記載の組成物。

【請求項22】 請求項16~21の何れか1つに記載の組成物又は請求項1~15の何れか1つに記載の方法により得られる組成物の触媒又は触媒担体としての或はそれらを製造する為の使用方法。

【請求項23】 多孔質担体が、任意にアルミナとの混合物として、請求項16~21の何れか1つに記載の組成物又は請求項1~15の何れか1つに記載の方法により得られる組成物の少なくとも1種を含むことを特徴とする該多孔質担体及び触媒活性成分からなる触媒。

【請求項24】 多孔質層が、任意にアルミナとの混合物として、請求項16~21の何れか1つに記載の組成物又は請求項1~15の何れか1つに記載の方法により得られる組成物の少なくとも1種を含むことを特徴とする、触媒活性成分がその上に付着された該多孔質層(ウ

オッシュコート)に被覆された超耐熱性構造(担体)からなるモノリスタイプ触媒。

【請求項25】 内燃機関、特に自動車エンジン、から

の排気ガスを処理する為の請求項23及び24何れか1つに記載の触媒の使用方法。